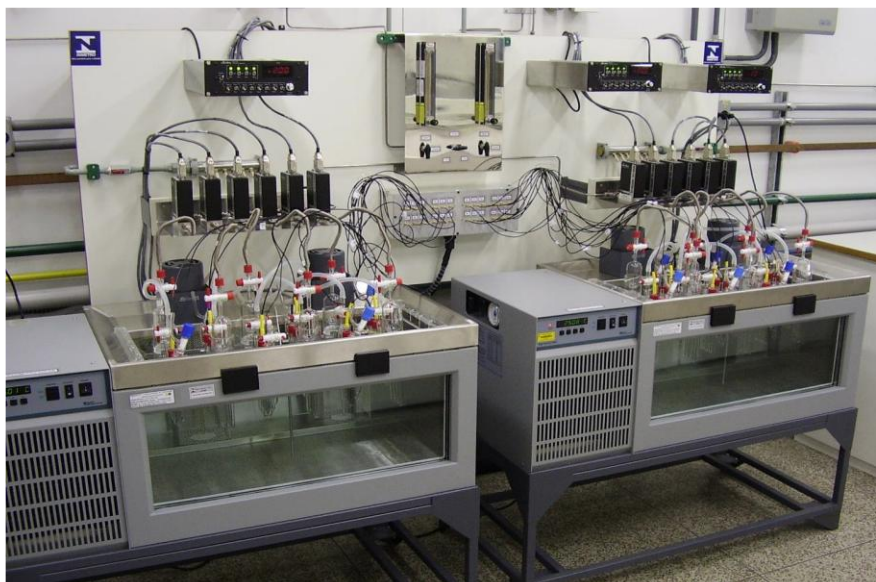


Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Facultad de Ingeniería Electrónica y Eléctrica
Escuela Académica Profesional de Ingeniería Biomédica

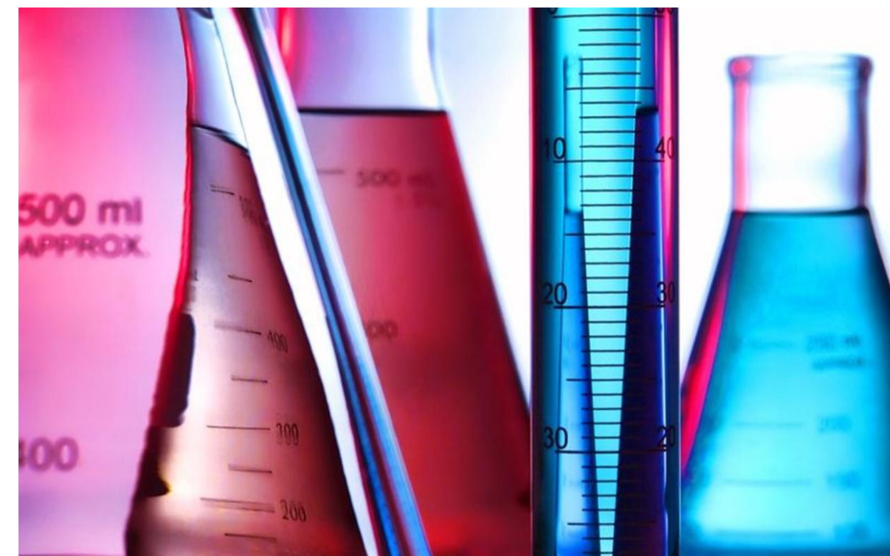


INSTRUMENTACIÓN BIOMÉDICA III

FUNDAMENTOS DE PH-METRÍA
PARTE 2







5TA SESIÓN



ELECTRODOS DE PH



Se tiene a disposición varios tipos, se puede elegir la forma de la membrana de vidrio (redonda, plana, afilada) como también el material del eje (polisulfona, vidrio, PEEK) y el tipo de la unión.

La membrana

- Las formas mas comunes son esférica o cilíndrica
- La membrana plana se usa para medir el valor del PH
- Para muestras sólidas o semisólidas se usa electrodos de punción
- Se usa un microelectrodo para realizar mediciones de PH en tubos de reacción y otros contenedores pequeños



Esférica

Para muestras a baja temperatura, son resistentes a la contracción



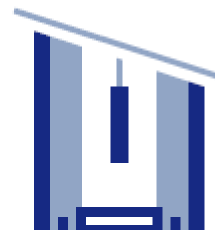
Cilíndrica

Tiene membrana extremadamente sensible con una amplia superficie y baja resistencia



Afilada

Para muestras sólidas y supersólidas, permite perforarlas fácilmente



Plana

Para superficies y muestras del tamaño de gota, conta de un área de contacto de la membrana de PH muy pequeña



Micro

Muestras en tubos de reacción, el eje del electrodo es estrecho



RECOMENDACIÓN IUPAC

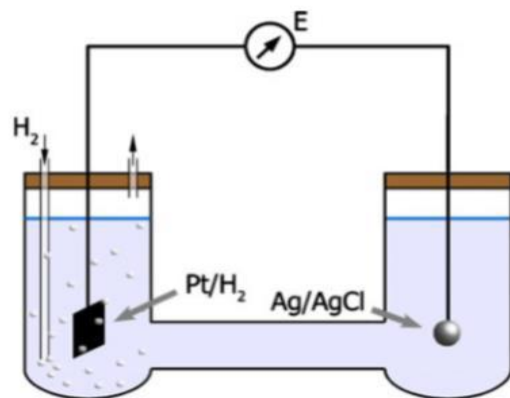


Se ha aceptado definir el pH en términos de la actividad relativa de los iones de hidrógeno en solución:

$$pH = -\log(a_{H^+}) = -\log\left(\frac{m_H \gamma_H}{m^0}\right) \quad ...(1)$$

Donde:

a_{H^+} : es la actividad relativa de los iones H^+
γ_H: es el coeficiente de la actividad molal de ion H^+
m_H: es la molalidad del ion H+.
m^0: es la molalidad estándar.



Platino, hidrogeno/plata, celda de cloruro de plata (llamada celda Harned) para mediciones primaria de pH.

Las determinaciones de pH pueden incorporarse al S.I. si demuestran trazabilidad metrológica a un «método primario de medición».

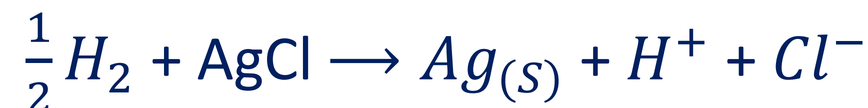
Debe tener una ecuación de medición bien definida, donde todas las variables puedan determinarse experimentalmente en términos de unidades del SI

Celda sin transferencia definida por Celda I (caracterización):



$$Pt|H_2|bufferS, Cl^{-1}|AgCl|Ag[celda\ de\ harned]$$

La reacción química en la celda es:



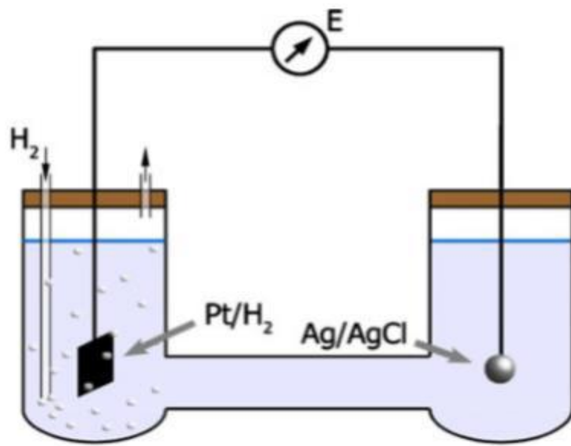
$$\frac{1}{2}H_2 + \text{AgCl} \longrightarrow Ag_{(S)} + H^+ + Cl^-$$



EN NUESTRO CASO:

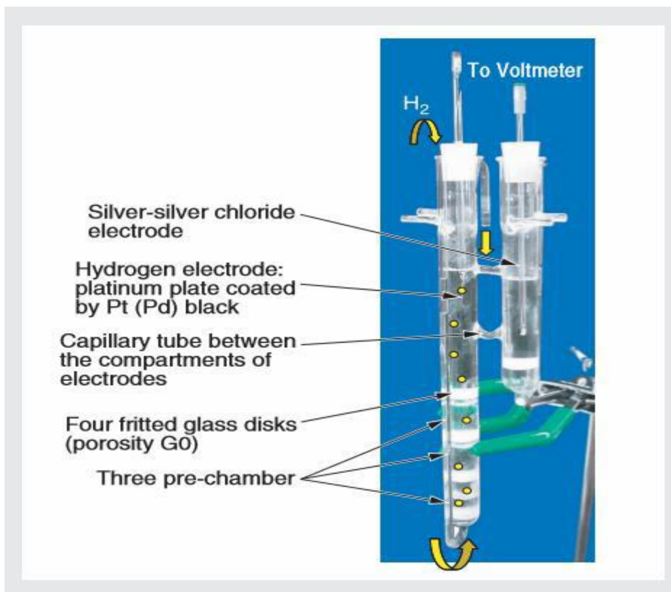
$$E_I = E^0 - \left[\frac{RT}{F}Ln10\right] log\left[\left(\frac{m_H\gamma_H}{m^0}\right)\left(\frac{m_{Cl}\gamma_{Cl}}{m^0}\right)\right]$$

$$\underbrace{\left(\frac{m_H\gamma_H}{m^0}\right)}_{(a_{H^+})} \quad \underbrace{\left(\frac{m_{Cl}\gamma_{Cl}}{m^0}\right)}_{(a_{Cl^-})}$$



Reorganizando la ecuación:

$$p(a_{H^+} + \gamma_{Cl^-}) = -\log(a_{H^+} + \gamma_{Cl^-}) = \frac{E_I - E^0}{\left[\left[\left(\frac{RT}{F}\right)ln10\right]^{+(log\frac{m_{Cl}}{m^0})}\right]}$$



Celda Harned – Celda I

Donde:

- $\boldsymbol{E_I}$ **:** fem medida de la celda I de cloruro de hidrógeno-plata.
- $\boldsymbol{E^0}$: es la diferencia de potencial estándar de la celda, por tanto, del electrodo de cloruro de plata-plata;
- γ_{Cl^-} : es el coeficiente de actividad del ion cloruro.
- $\boldsymbol{F, R \ y \ T}$: Constantes de Faraday, constante de gas y temperatura termodinámica respectivamente.
- γ_{Cl^-} : molalidad de iones cloruro, mol/kg.

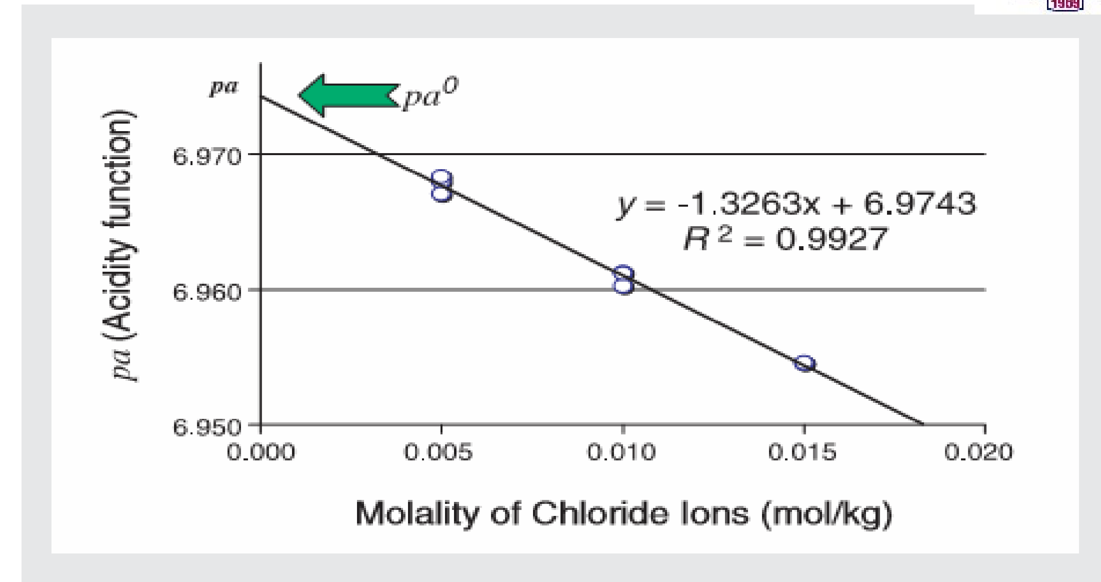


CALCULO DEL VALOR DE PH

$$pH = -\log(a_{H^+}) \equiv p(a_{H^+}.\gamma_{Cl^-}) + \log\gamma_{Cl^-} \quad ...(2)$$

- La expresión $p(a_{H^+}.\gamma_{Cl^-})$ se determina por extrapolación a concentración de iones cloruro cero.

- Por método de mínimos cuadrados, de al menos tres valores para $p(a_{H^+}.\gamma_{Cl^-})$ por ejemplo: 0,01 ; 0,015 ; 0,02 mol/kg H2O.



Concentración de iones cloruro y $p(a_{H^+}.\gamma_{Cl^-})$
(extrapolación a iones cloruro cero)

El valor para $\log\gamma_{Cl^-}$ se calcula de la siguiente forma:

$$\log\gamma_{Cl^-} = - \frac{A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}}$$

Donde:
A : coeficiente cuyo valor se da, en función de la temperatura, en la tabla 1.
I : fuerza iónica de la solución, mol/kg, calculada usando la siguiente formula:

$$I = \frac{1}{2}\sum M_i {Z_i}^2$$

Donde:

- M_i y Z_i son respectivamente la molalidad y el número de carga de cada tipo de ion en la solución.
- Los valores de la fuerza iónica se dan en la tabla 2



CALCULO DEL VALOR DE PH



Temperature °C	$E°$ [3] V	A [1]
0	0.23655	0.4918
5	0.23413	0.4952
10	0.23142	0.4988
15	0.22857	0.5026
20	0.22557	0.5066
25	0.22234	0.5108
30	0.21904	0.5150
35	0.21565	0.5196
38	0.21352	0.5224
40	0.21208	0.5242

Tabla N° 1: Potencial estándar E^0 y coeficiente «A» en función de la temperatura.



CALCULO DEL VALOR DE PH



Buffer solution	Molality mol/kg	Temperature °C	I mol/kg
Potassium tetraoxalate [4]	0.05	0	0.0772
		5	0.0770
		10	0.0767
		15	0.0765
		20	0.0763
		25	0.0760
		30	0.0758
		35	0.0755
		40	0.0753
		45	0.0751
		50	0.0749

Tabla N° 2: Fuerza iónica I de la solución tampón en función de la temperatura
Referencia – OIML R54: 1981 (E)



CALCULO DEL VALOR DE PH



Buffer solution	Molality mol/kg	Temperature °C	I mol/kg
Potassium hydrogen phthalate [6]	0.05	0-60	0.0535
		65-95	0.053
Potassium dihydrogen phosphate + Disodium hydrogen phosphate [7]	0.025 0.025	0-95	0.1

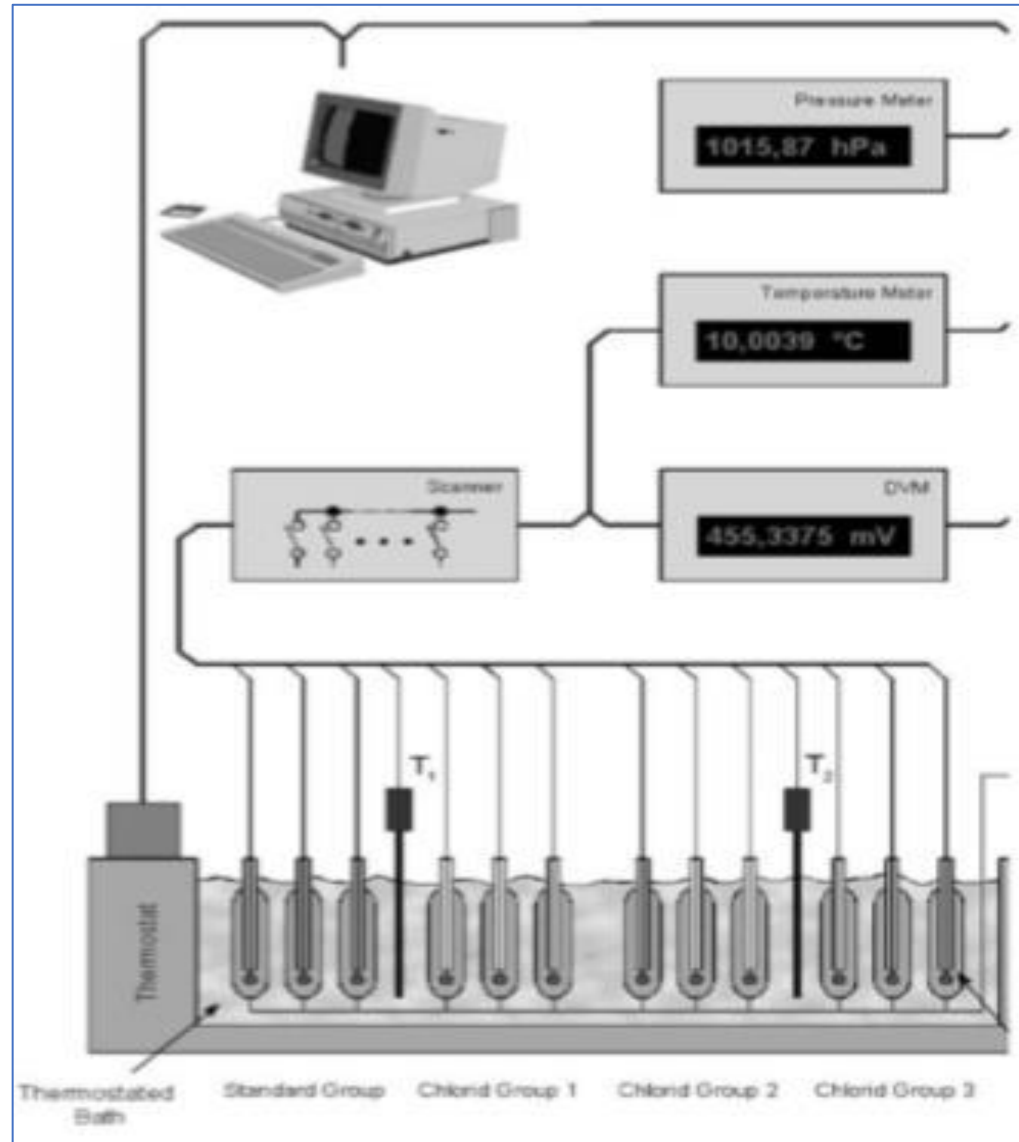
Referencia – OIML R54: 1981 (E)

Buffer solution	Molality mol/kg	Temperature °C	I mol/kg
Potassium dihydrogen phosphate + Disodium hydrogen phosphate [7]	0.008695 0.03043	0-50	0.1
Sodium tetraborate [7]	0.01	0-95	0.02
Sodium hydrogen carbonate + Sodium carbonate [2]	0.025 0.025	0	0.1
		5	0.1
		10	0.0999
		15	0.0999
		20	0.0999
		25	0.0999

Referencia – OIML R54: 1981 (E)



INFRAESTRUCTURA BASICA DE UN SISTEMA PRIMARIO







INFRAESTRUCTURA BASICA DE UN SISTEMA SECUNDARIO



NANOVOLT MICRO OHMMIMETRO









SISTEMA DE MEDICIÓN RUTINARIO DE PH

INGENIERIA FACULTAD DE ELECTRONICA
FIE
UNMSM
1969





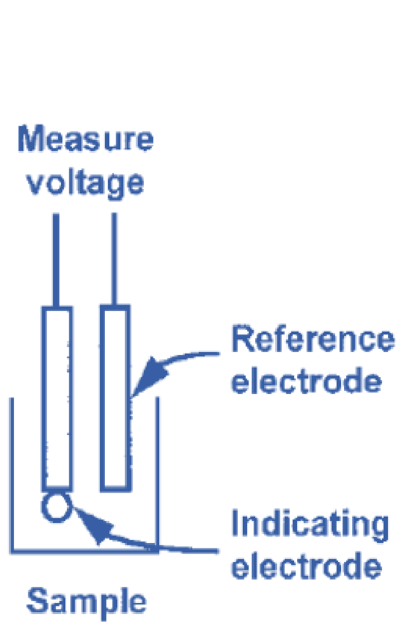
MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH



MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS PARA LA TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES

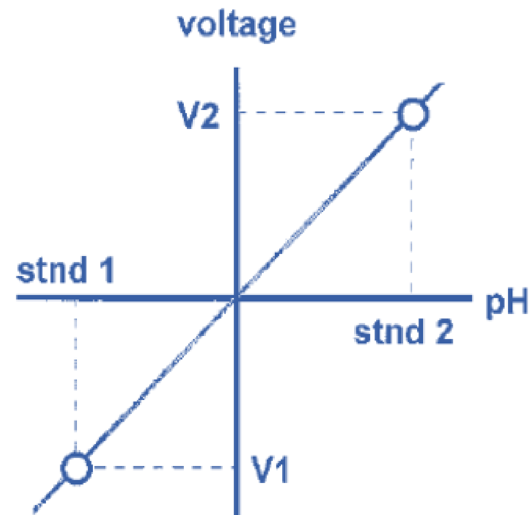


MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH DEFINICIÓN OPERACIONAL

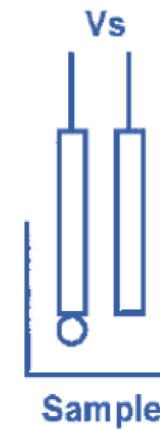


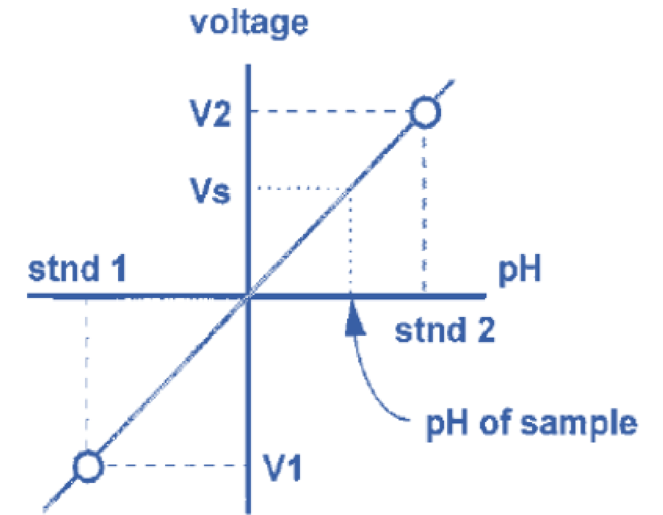
1. Electrochemical cell for measuring pH





2. Calibrate cell with standards



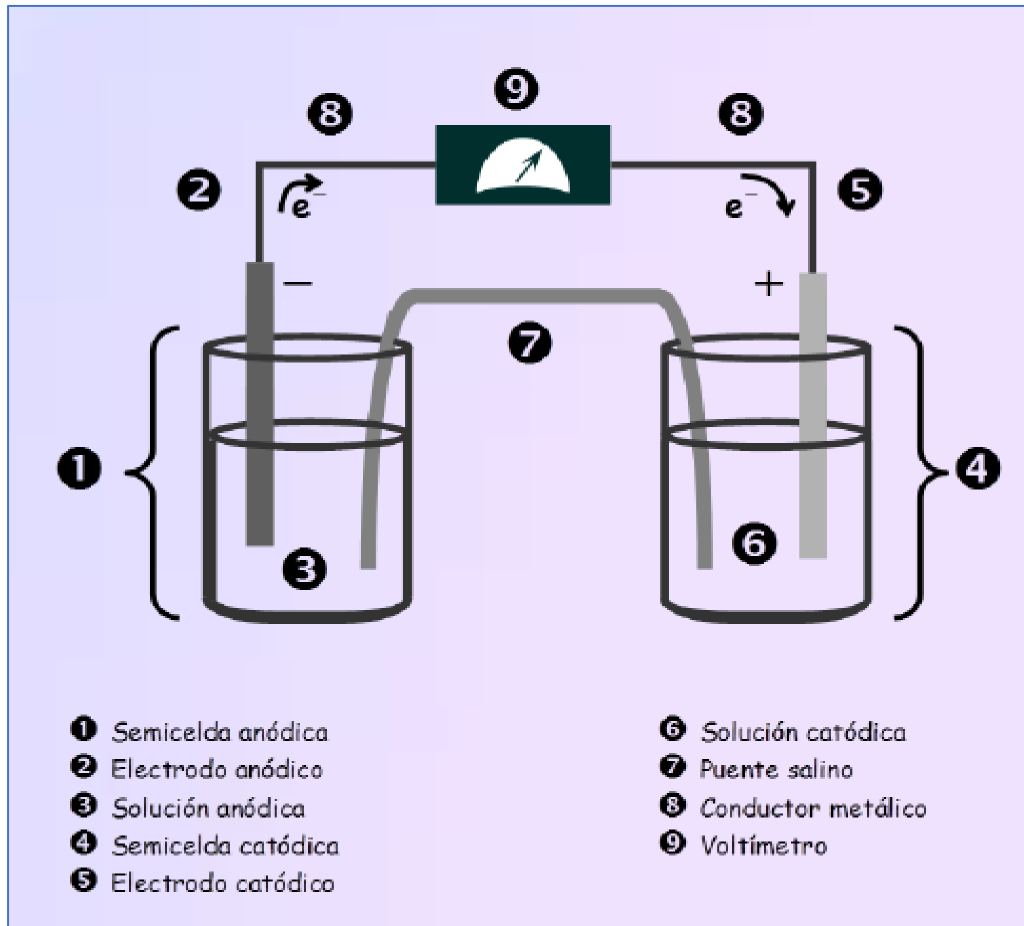


3. Measure of pH of sample

Fuente: Rosemount Analylitical. PN 44-6033/rev. D. 2010



MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH CELDAS ELECTROQUÍMICAS



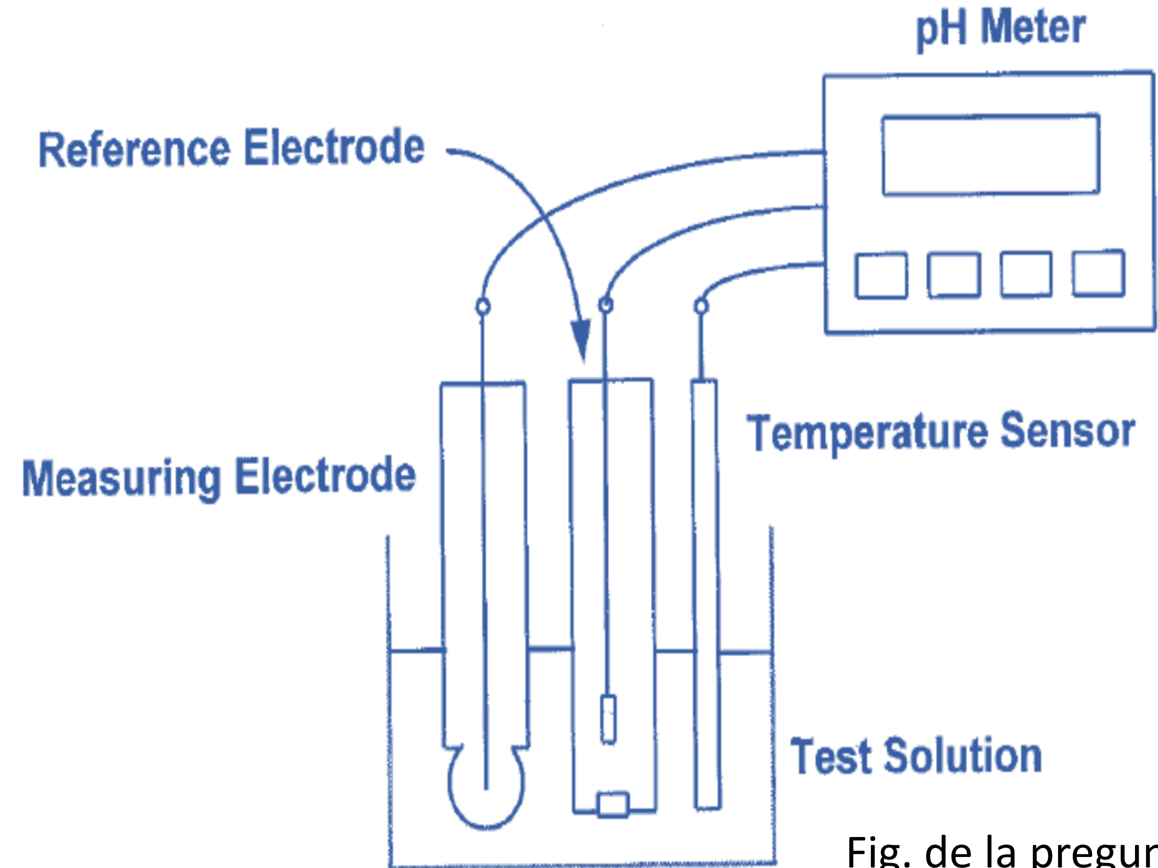
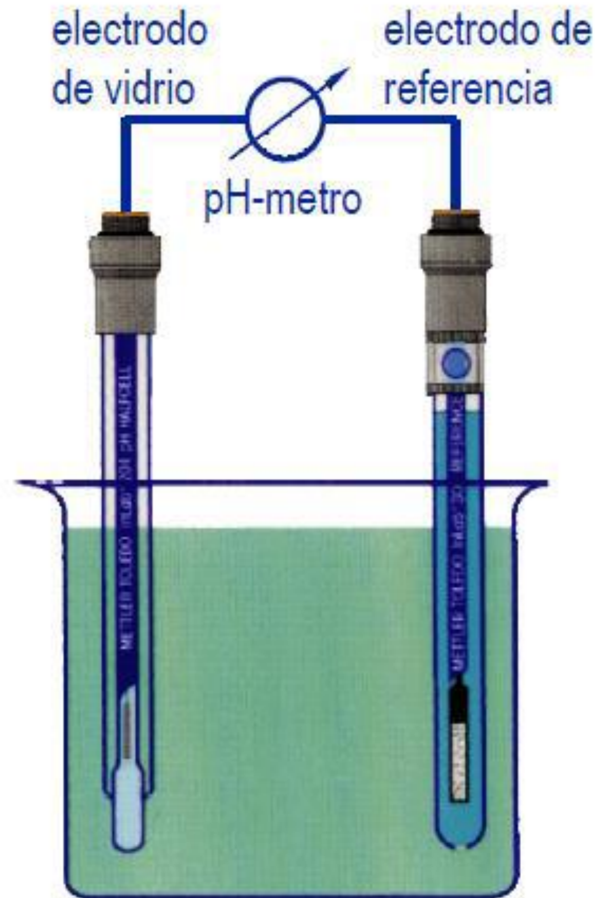
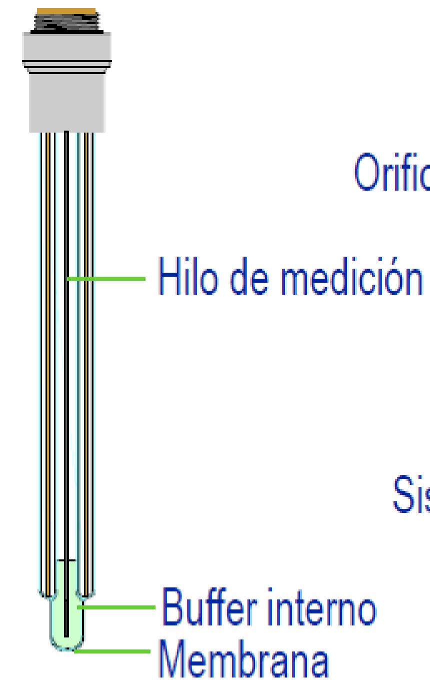


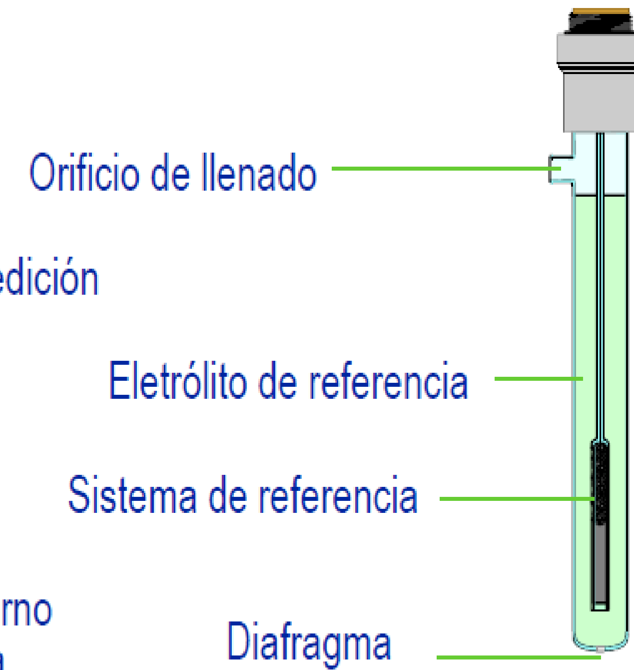
Fig. de la pregunta 17



MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH

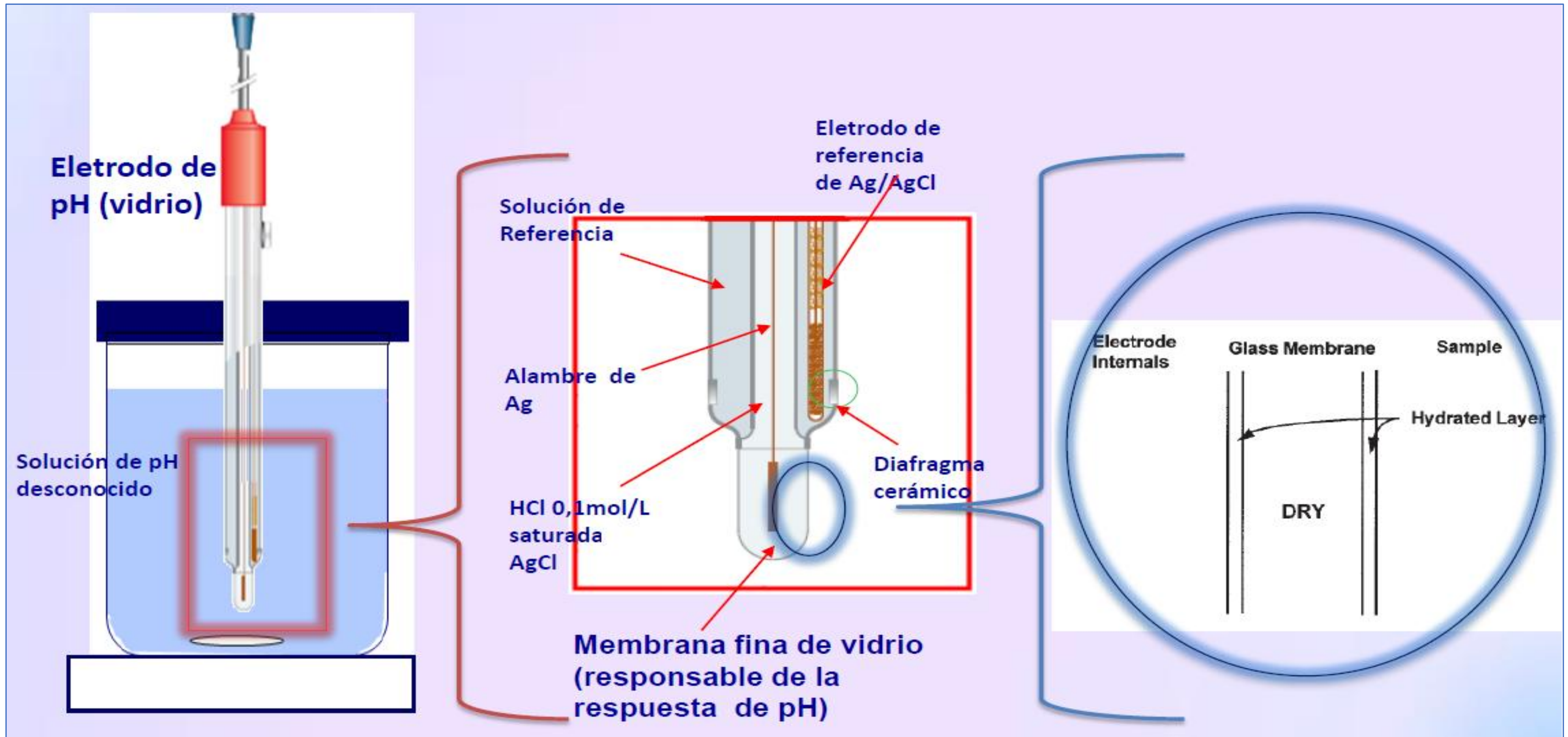






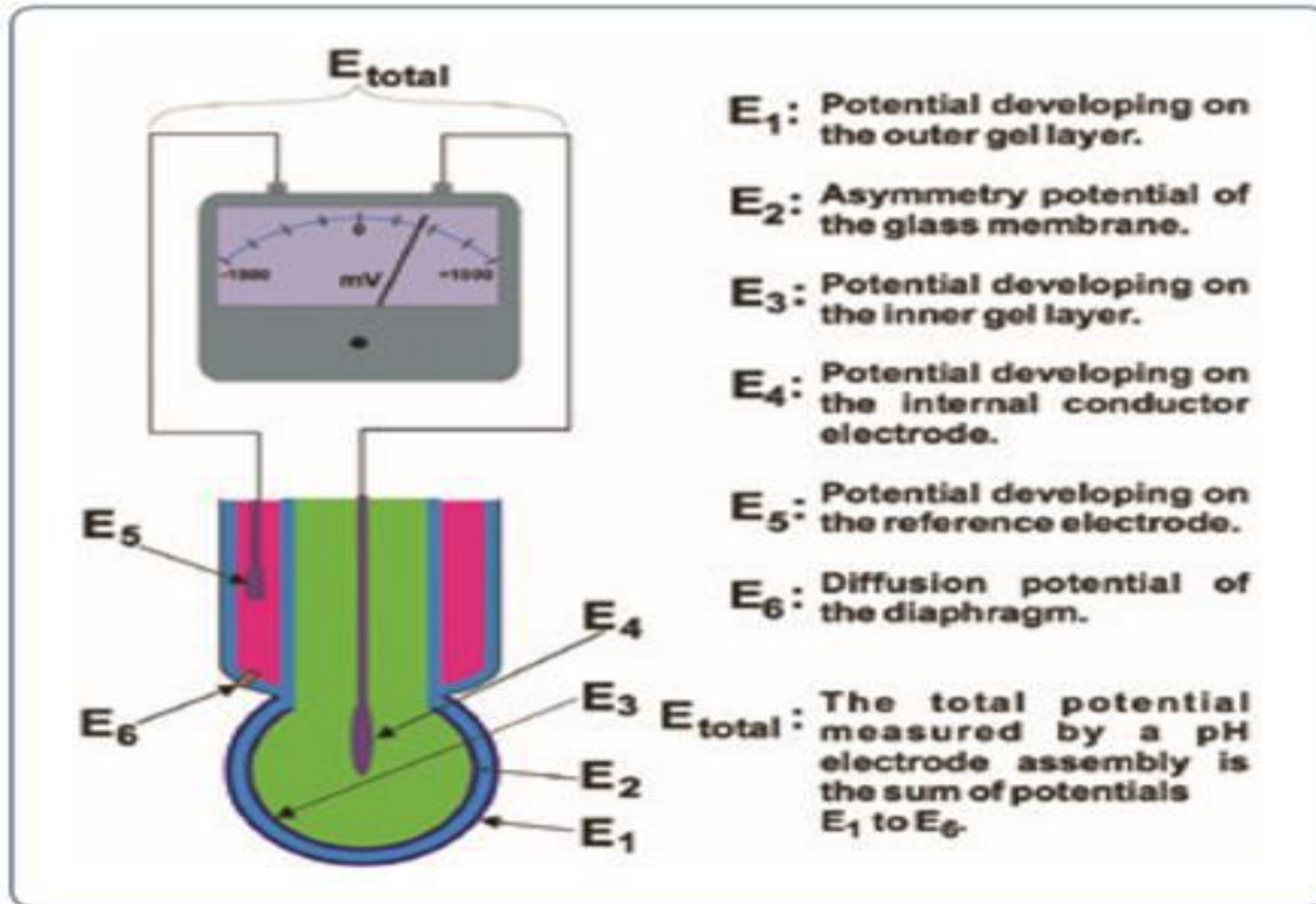


MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH





MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH





ECUACIÓN DE NERST



$$E = E_0 - Log10\frac{RT}{F}\text{pH}$$

$$E_{mV} = E_{0(mV)} - 0.19842TpH$$

- Potencial del electrodo de referencia
- Potencial de la superficie interna de la membrana de vidrio
- Potencial de unión liquida

- Potencial de la membrana externa del electrodo de vidrio, dependiente de la T



MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH



- El pH se entiende como el valor dado por un sensor potenciométrico y un sistema de medición adecuadamente calibrado.

- El valor de pH práctico se define:

$$pH_X = \mathrm{p}H_S - \left[\frac{E_X - E_S}{m_t}\right] \text{.......}(1)$$

Donde:

E_X: potencial medido de la celda galvánica que contiene la sol. de prueba (pH)

E_S: potencial medido de la celda galvánica que contiene la sol. de ajuste (pHS)

m_t: $\frac{\triangle E}{\triangle pH}$, y se deriva de la ecuación de Nernst.



MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH



La ecuación de Nernst: $E = E_0 - \left({}^{(2.303.R.T)}/_{n.F} \right). pH$……..(2)

$$\underbrace{{}^{(2.303.R.T)}/_{n.F}}_{m_t}$$

Donde:
E ; potencial eléctrico en V (volts), en el electrodo de medición
Eo ; potencial eléctrico normalizado en V (volts), en el electrodo de referencia
R ; constante molar de los gases = 8,314 472 J/(mol.K)
T ; temperatura absoluta en K (Kelvin) de la celda electroquímica = t+273,15 °C
n ; número de moles de electrones transferidos al electrodo para iones de H+
F ; constante de Faraday = 96 485,338 3 C/mol
pH ; logaritmo base 10 de la actividad de iones de hidrogeno (H+).

$$m_t = log_e(10). {}^{RT}/_{nF} \text{………….(3)}$$

$$m_t = [59.16 + 0.198. (t°C - 25°C)] {}^{mV}/_{pH} \dots \dots (4)$$



VALORES TEÓRICOS DE LA PENDIENTE VS TEMPERATURA

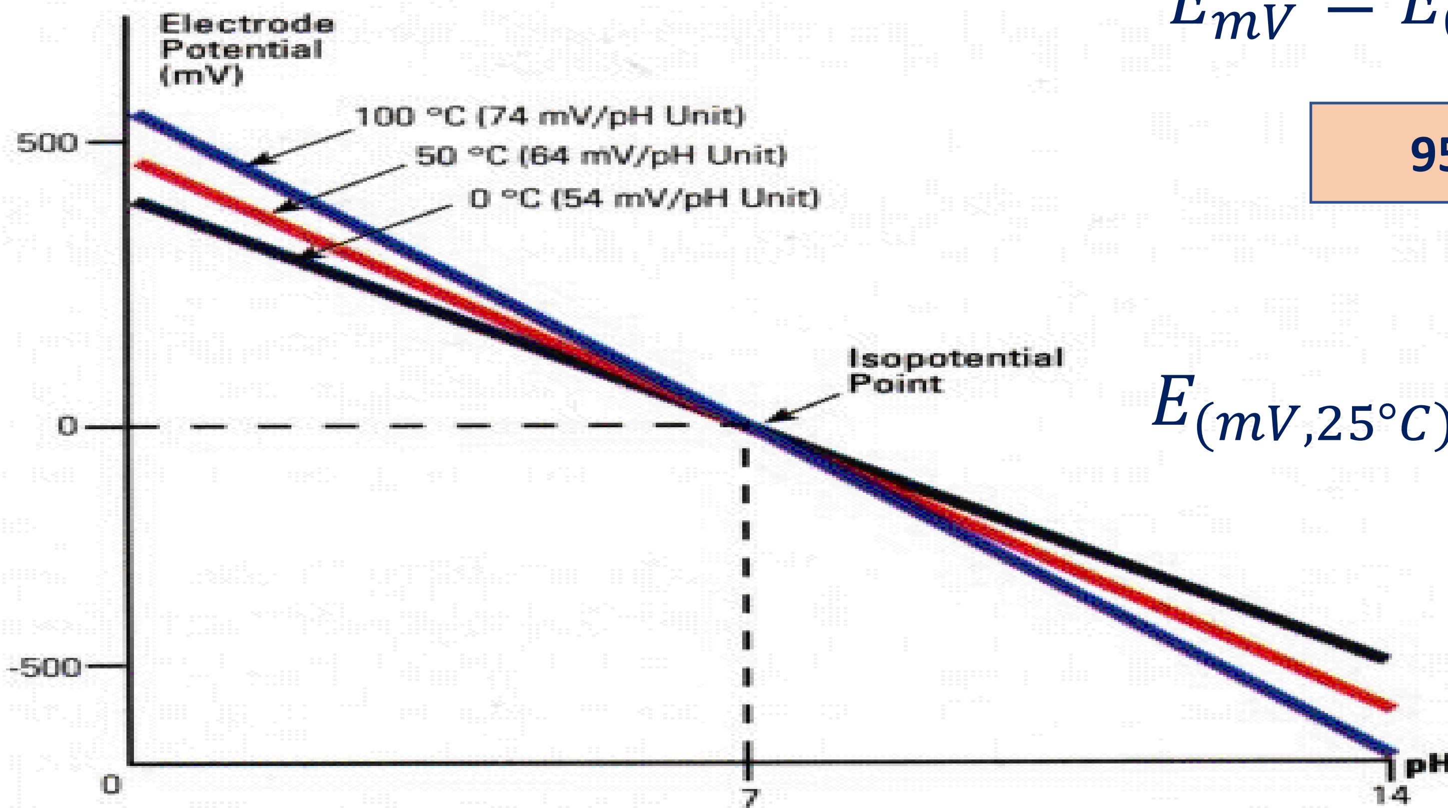
La ecuación de Nermst: $E = E_0 + log10\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+})$

La pendiente ideal es igual a 59,16 mV/pH unidades a 25 °C

$$E_{mV} = E_{0(mV)} - 0.19842TpH$$

95%$\leq b_m \leq 105\%$

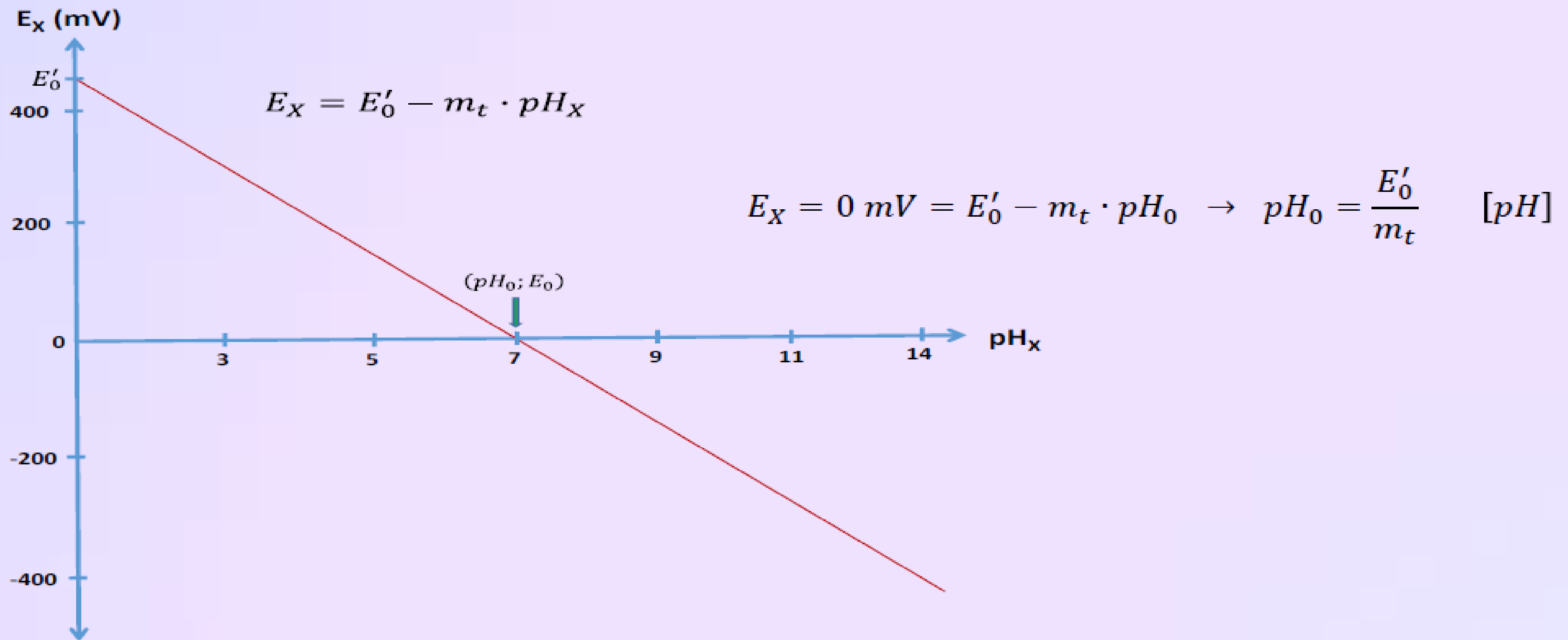
$$E_{(mV,25°C)} = E_{0(mV,25°C)} - 59.16pH$$





MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH

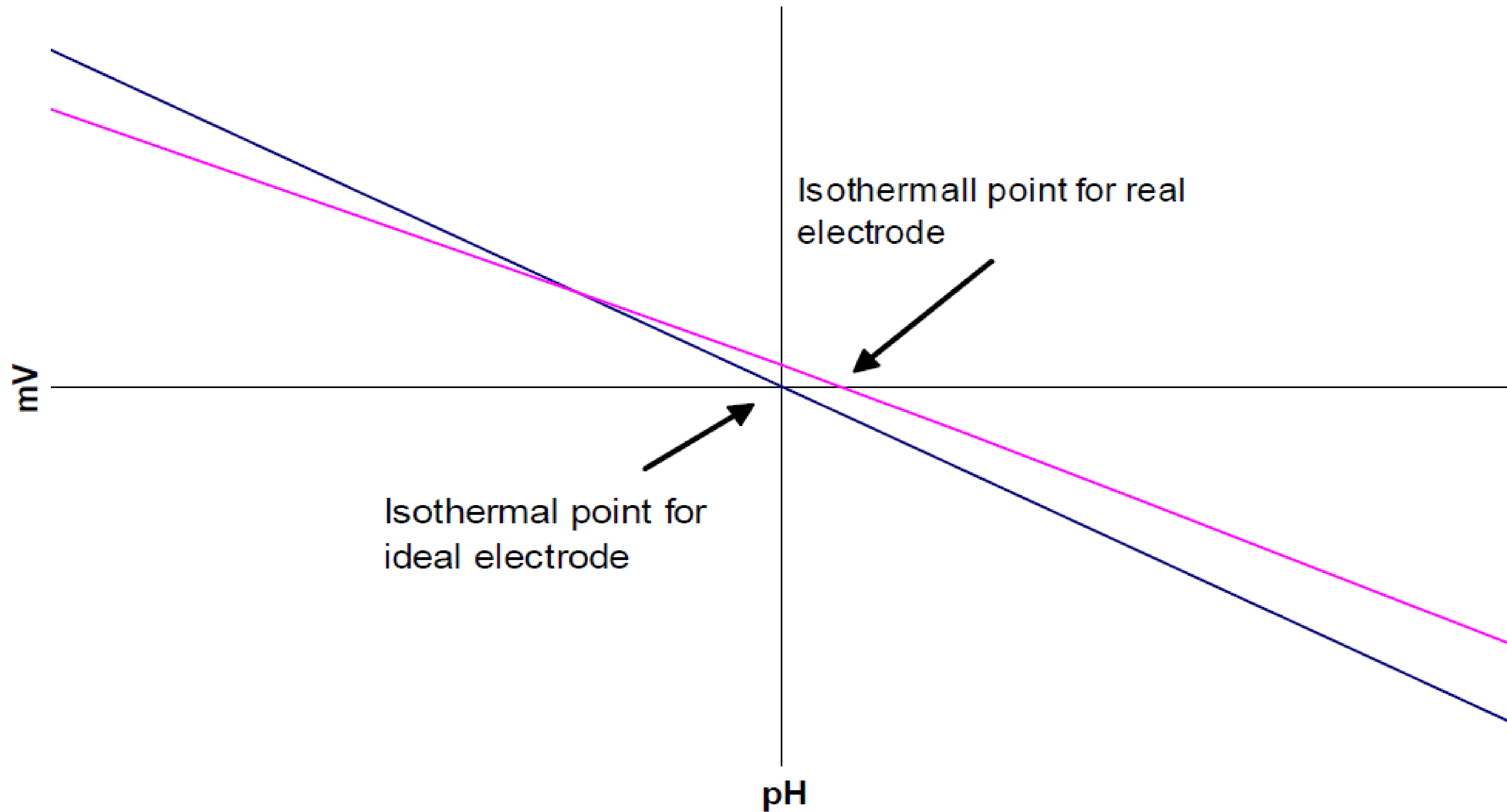




Representación gráfica ideal de la relación lineal de la fuerza electromotriz (*fem*) del electrodo de pH y las soluciones estándares de pH_X. Par ordenado, $(pH_0; E_0)$, dado a una *fem* de cero $(E_0 = 0\ mV)$ y pH_0. Ecuación de la recta $E_X = E_0' - m_t \cdot pH_X$, de intersección, E_0', en el eje de las ordenadas y una pendiente m_t, a una temperatura dada, *t*.



MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH





MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH CONSIDERACIONES GENERALES



- Verificar la cadena de medición de pH
- Verificar la solución electrolítica del electrodo
- Verificar la membrana de vidrio
- Materiales de referencia certificados (U= ±0,003 pH - ±0,02 pH)
- Temperatura de calibración (soluciones) igual a la temperatura de referencia indicado en MRC
- Buenas condiciones de electrodo
- Reportar los valores de pH con la temperatura



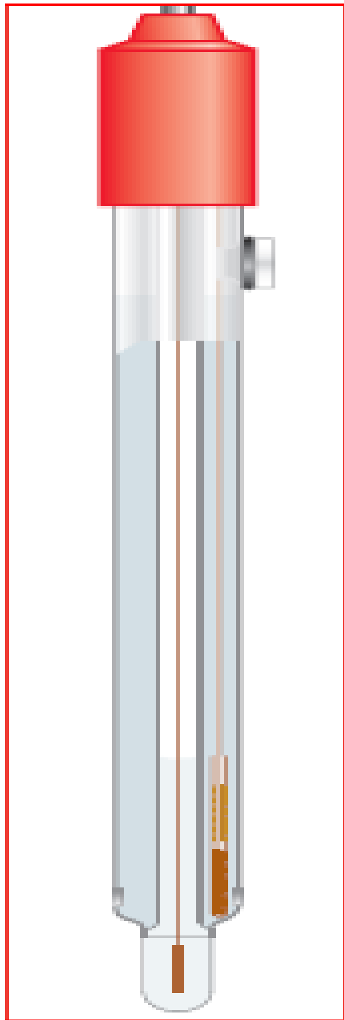
MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH VERIFICACION DE ELECTRODOS

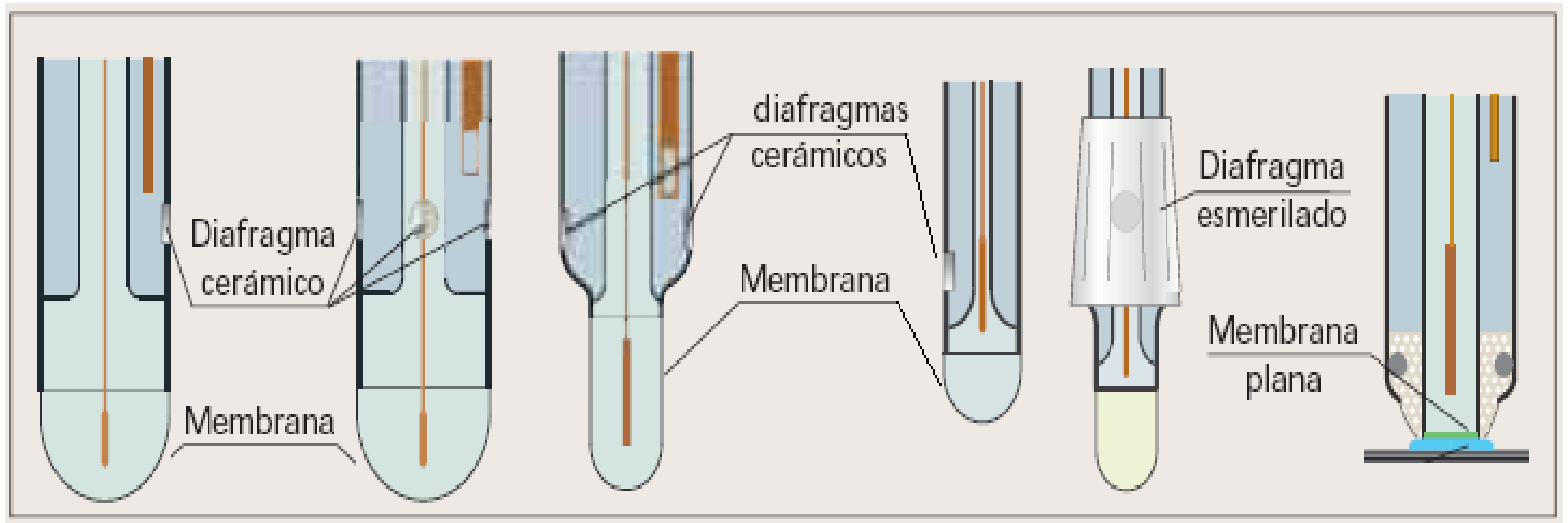


- Destapar el orificio de llenado durante la medición
- Asegurarse que el nivel de la solución de relleno es apropiado (por lo menos una pulgada por encima del nivel de la muestra)
- Inspeccione que las juntas liquidas no esten tapadas
- Reemplace la solución de relleno para mantener la concentración de la solución y prevenir la cristalización del KCl
- Asegúrese de utilizar la solución de relleno apropiada
- Evitar utilizar el electrodo para agitar la muestra o los buffers



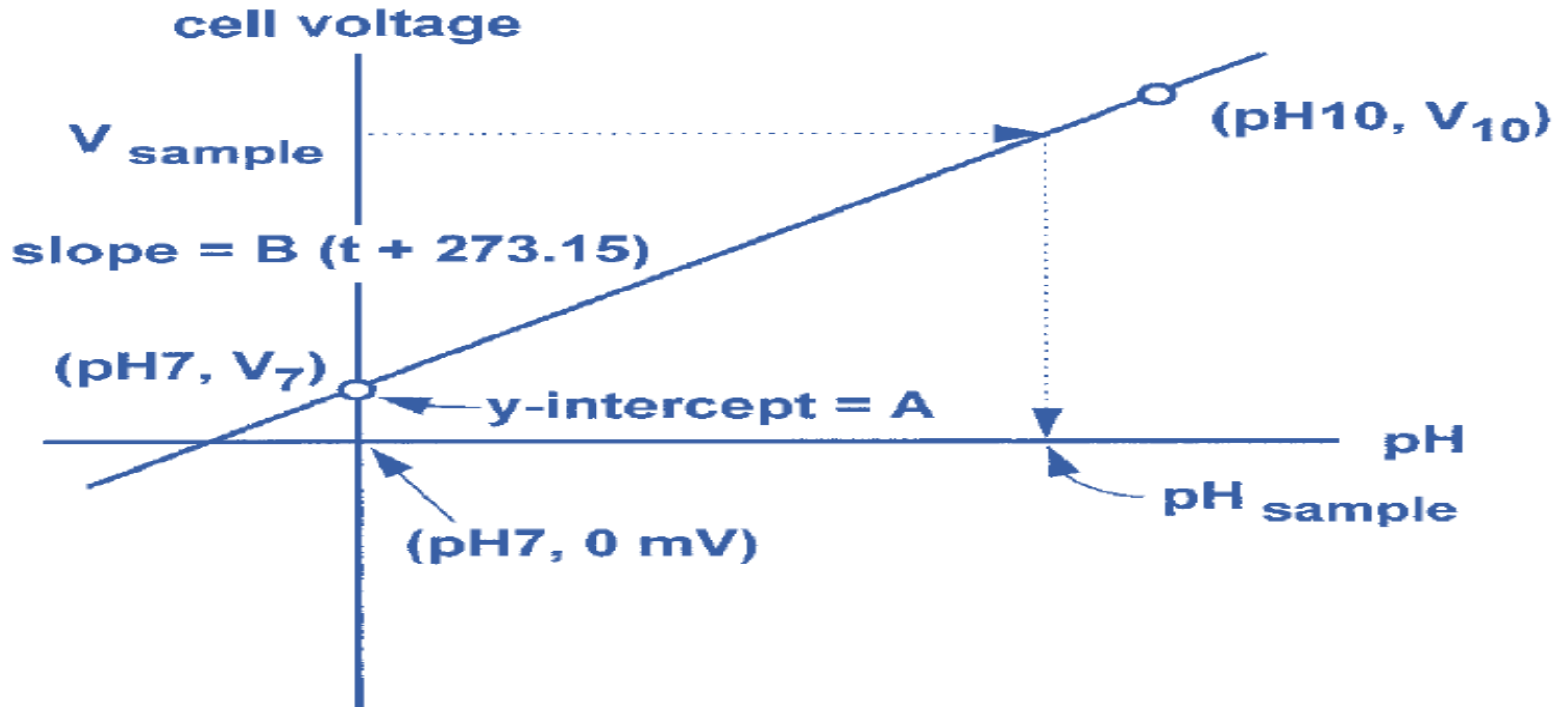
MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL PH VERIFICACION DE ELECTRODOS







CALIBRACIÓN DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA

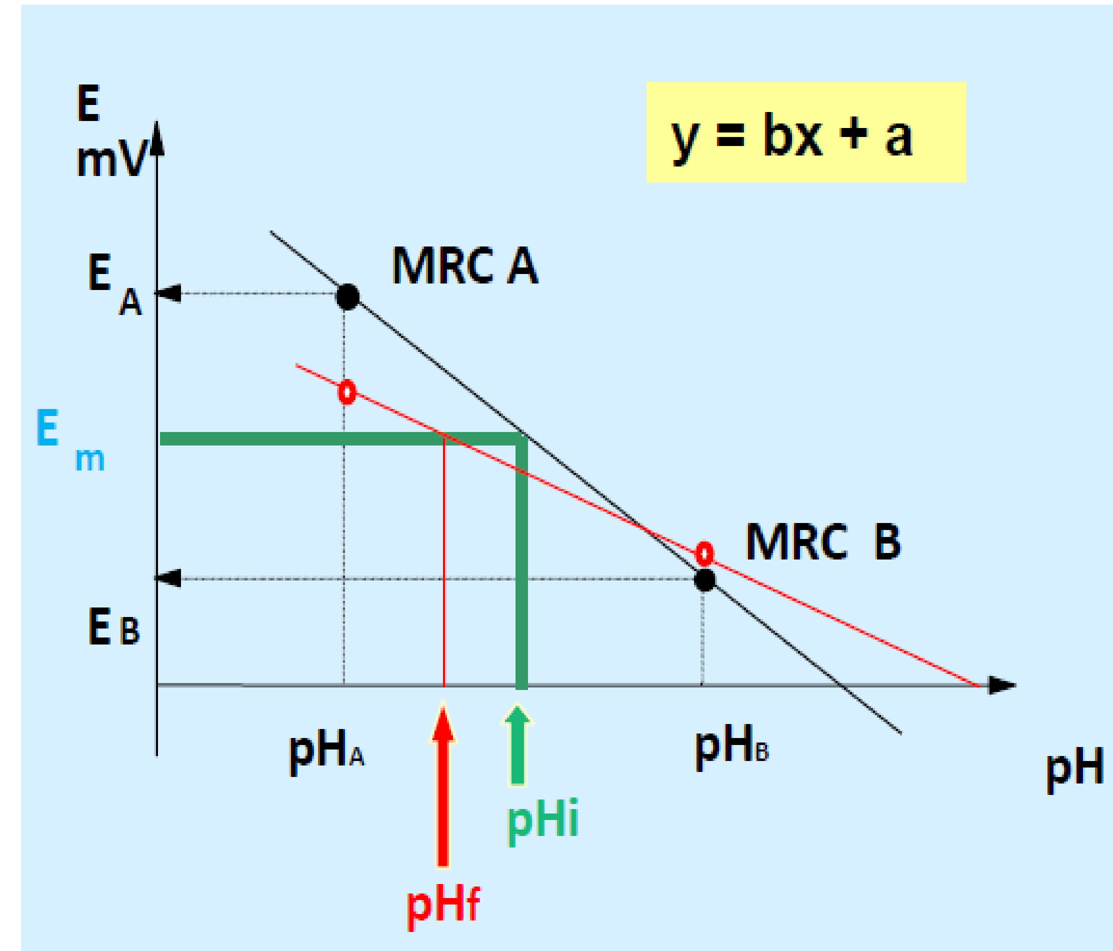




CALIBRACIÓN DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA

Condiciones de la muestra:

- Tiempo de respuesta mayor de lo normal
- Reducción de la inclinación de la curva de calibración
- Lecturas no reproducibles
- Respuesta lenta
- Respuesta inestable o ruidosa
- Respuesta con tendencia
- Inexactitud en la medida.



$b = 59{,}16$ mV/pH a 25 °C

$95\% \leq b_m \leq 105\%$

$56{,}2$ mV/pH (25 °C) $\leq b_m$



CALIBRACIÓN DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN POTENCIOMÉTRICA



Material de Referencia (MR) [1] (5.13)

Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.

Material de Referencia Certificado (MRC) [1] (5.14)

Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.



TIPOS COMUNES DE MATERIAL DE REFERENCIA



- Sustancias puras caracterizadas por su pureza química y/o trazas de impurezas.
- Soluciones estándar y mezclas de gases, a menudo preparadas gravimétricamente a partir de sustancias puras y utilizadas para fines de calibración.
- Materiales de referencia de matriz, caracterizados por la composición de constituyentes químicos mayores, menores o trazas específicos.
- Materiales de referencia físico-químicos caracterizados por propiedades tales como punto de fusión, viscosidad y densidad óptica.
- Objeto de referencia o artefactos caracterizados por propiedades funcionales tales como sabor, olor, punto de inflamación y dureza.



TIPOS COMUNES DE MATERIAL DE REFERENCIA



- Material de referencia primario.

"Estándar que se designa o se reconoce ampliamente que tiene las mas altas cualidades metrológicas y cuyo valor se acepta sin hacer referencia a otros estándares de la misma cantidad, dentro de un contexto específico".

- Material de referencia secundario.

"Estándar cuyo valor se asigna en comparación con un estándar primario de la misma cantidad".

- Material de referencia interno o de trabajo.



ETAPAS DE LA PRODUCCION DE UN MR Y UN MCR





USO DE MRC PARA PH



El error máximo permitido considerado, tomando como referencia: IUPAC Recommendations 2002, "Measurement of pH, Definition, Standards, and Procedures", es: ± pH 0,03

Table 4 Summary of recommended target uncertainties.

	U(pH) (For coverage factor 2)	Comments
PRIMARY STANDARDS		
Uncertainty of PS measured (by an NMI) with Harned Cell I	0.004	
Repeatability of PS measured (by an NMI) with Harned Cell I	0.0015	
Reproducibility of measurements in comparisons with Harned Cell I	0.003	EUROMET comparisons
Typical variations between batches of PS buffers	0.003	
SECONDARY STANDARDS		
Value of SS compared with same PS material with Cell III	0.004	increase in uncertainty is negligible relative to PS used
Value of SS measured in Harned Cell I	0.01	e.g., biological buffers
Value of SS labeled against different PS with Cell II or IV	0.015	
Value of SS (not compatible with Pt | H_2) measured with Cell V	0.02	example based on phthalate
ELECTRODE CALIBRATION		
Multipoint (5-point) calibration	0.01–0.03	
Calibration (2-point) by bracketing	0.02–0.03	
Calibration (1-point), ΔpH = 3 and assumed slope	0.3	

Note: None of the above include the uncertainty associated with the Bates–Guggenheim convention so the results cannot be considered to be traceable to SI (see Section 5.2).



USO DE MRC PARA PH



Contenido de la hoja de la información del producto o certificado de MR

Contenido	Certificado del MR
Titulo del documento	Obligatorio
Identificación unica del MR	Obligatorio
Nombre de la RM	Obligatorio
Nombre y datos de contacto del productor del RM	Obligatorio
Uso previsto	Obligatorio
Tamaño mínimo de la muestra	Obligatorio cuando se aplicable
Período de validez	Obligatorio
Comutabilidad	Obligatorio cuando se aplicable
Información de almacenamiento	Obligatorio
Instrucciones de manejo y uso	Obligatorio
Número de página y número total de paginas	Obligatorio
Versión del documento	Obligatorio
Descripción del material	Obligatorio
Propiedad de interés, valor de la propiedad e incertidumbre asociada	Obligatorio
Trazabilidad metrológica	Obligatorio
Métodos de medición para mediciones dependientes del método	Obligatorio cuando se aplicable
Nombre y función del oficial de aprobación del productor de RM	Obligatorio
Métodos de medición para mediciones independientes del método	Recomendado
Información sobre salud y seguridad	Recomendado
Subcontratistas	Opcional
Valores indicativos	Opcional
Aviso legal	Opcional
Referencia a un informe de certificación	Opcional



USO DE MRC PARA PH





INACAL
Instituto Nacional
de Calidad
Metrología

Certificado de Material de Referencia
MRC – 002 – 2019

Laboratorio de Metrología Química

Fuente del material de referencia

La sal empleada en la preparación del material de referencia fue obtenida de proveedores comerciales.

Presentación del material de referencia

La presentación del material es en envases de polietileno de alta densidad, blancos, con tapa rosca y precinto.

Propósito de Uso

El uso de este material de referencia es para la calibración y/o verificación de los sistemas de medición de pH (también conocidos como potenciómetros o medidores de pH).

Método de medición

La medición del valor del material de referencia de pH fue llevado a cabo de acuerdo a la norma DIN 19268, con un electrodo de vidrio y curva de calibración, y por Potenciometría Diferencial con la ayuda de dos electrodos de platino hidrógeno de acuerdo a F.G.K. Baucke, J. Electroanal. Chem. 368 (1994), 67-75, tomando como referencia el artículo "Importance of traceable pH Measurements in Science and Technology", 166 th PTB-Seminar,2001,10-1-10-18; Gunther Meinrath, Petra Spitzer.

Trazabilidad

La medición es trazable al Estándar Internacional: NIST 185i (2023-07-15).

Resultados de la Certificación

Temperatura (°C)	Valor de pH	Incertidumbre (pH)
25,0	4,00	0,02

La incertidumbre expandida fue calculada por la combinación de las contribuciones de incertidumbre de estabilidad, de caracterización y homogeneidad del lote conforme a la ISO Guía 35. Se determinó el grado de homogeneidad de este MRC, los resultados obtenidos de esta determinación han sido evaluados estadísticamente para confirmar la homogeneidad del lote envasado.

Instrucciones para el uso y almacenamiento del material de referencia

Este material se debe almacenar en condiciones normales del laboratorio (Temperatura: 22 °C ± 5 °C) y sin exponerse a la luz solar. Agitar la botella antes de su uso. Verter una alícuota del material de referencia (el tamaño de la alícuota dependerá del recipiente y características del electrodo) a un recipiente limpio, seco y apropiado para introducir el electrodo del pHmetro y llevarla a 25 °C, por medio de un baño de temperatura controlada.

Instituto Nacional de Calidad - INACAL
Dirección de Metrología
Calle Las Camelias Nº 817, San Isidro, Lima – Perú
Telf.: (01) 640-8820 Anexo 1501
email: metrologia@inacal.gob.pe
WEB:www.inacal.gob.pe



ESTANDARES DE MATERIAL DE REFERENCIA PARA PH





Primarios del NIST (SRMs)



MRC DE pH COMERCIALES

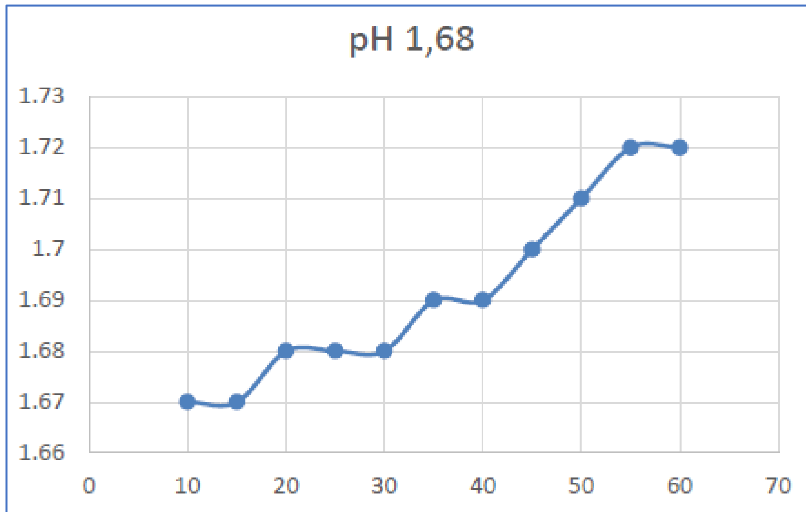


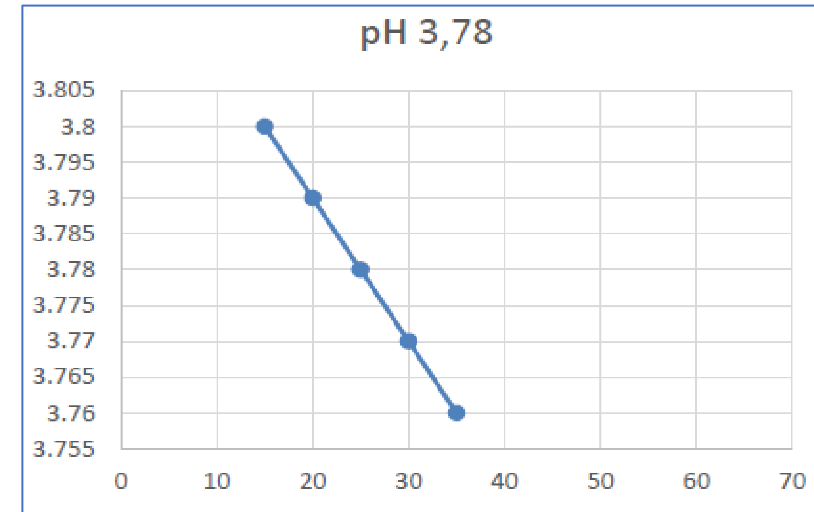
EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VALOR DE LAS SOLUCIONES TAMPON DE PH

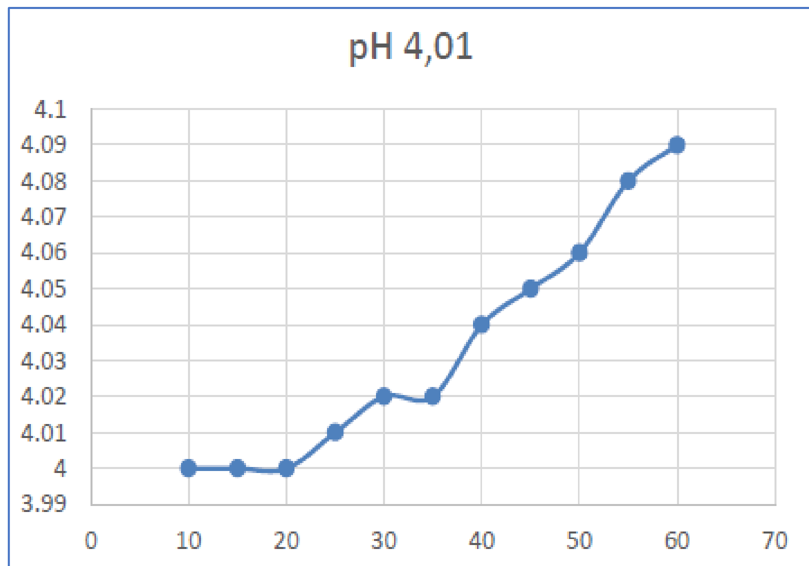
Temperatura °C	pH 4,00 ± 0,01 a 25 °C	pH 7,00 ± 0,01 a 25 °C	pH 10,00 ± 0,01 a 25 °C
10	4,00	7,07	10,18
15	4,00	7,04	10,14
20	4,00	7,02	10,06
25	4,00	7,00	10,00
30	4,01	6,99	9,95
35	4,02	6,98	9,91
40	4,03	6,97	9,85
50	4,05	6,96	9,78
60	4,08	6,96	9,75

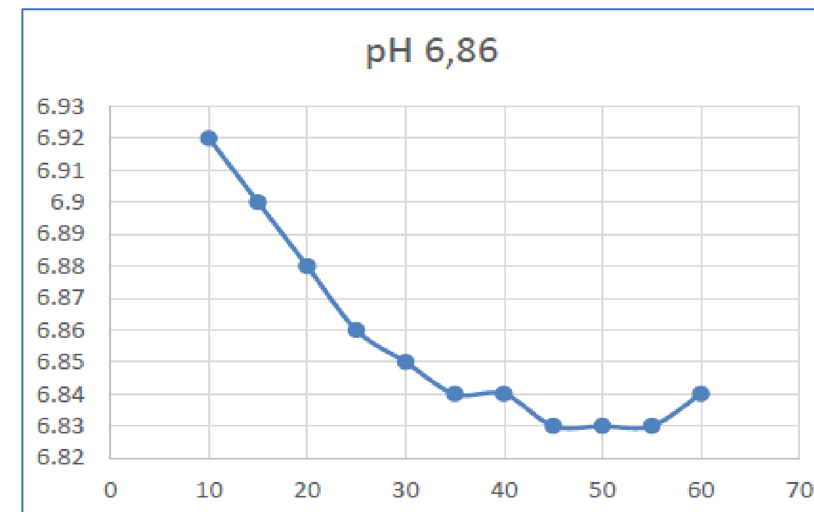


EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VALOR DE LAS SOUCIONES TAMPON DE PH



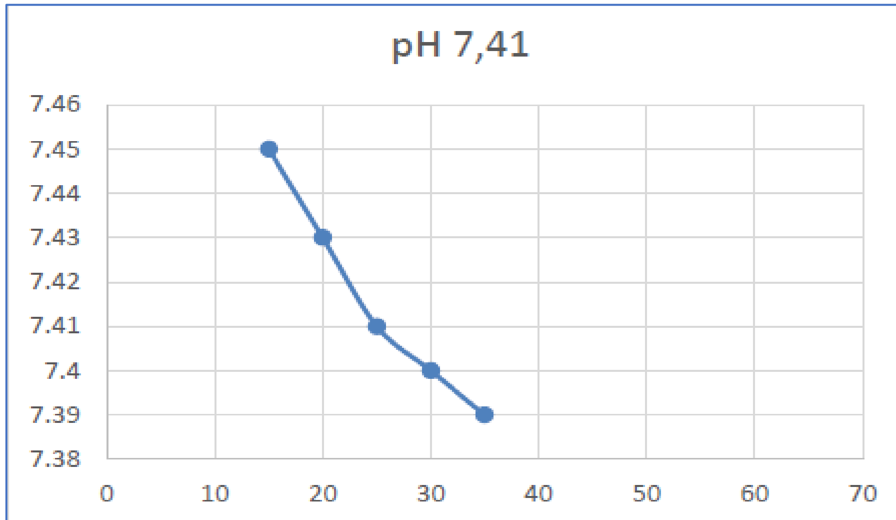


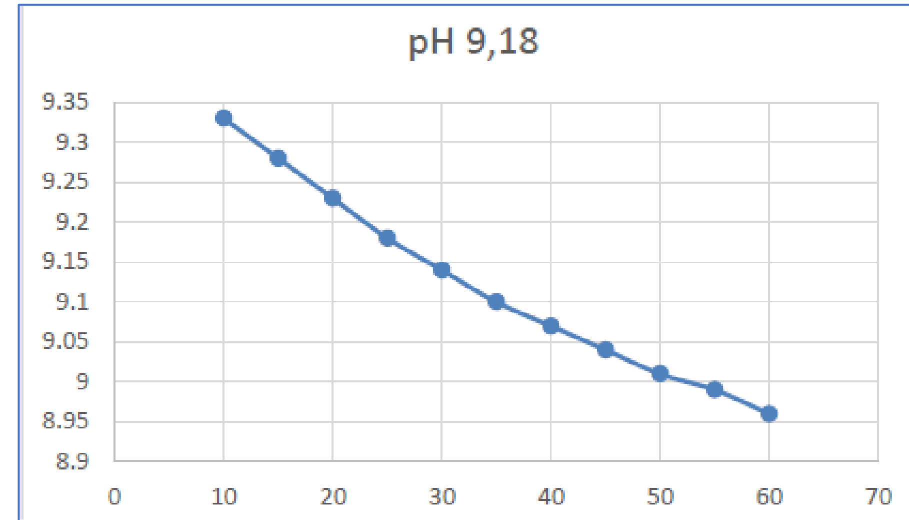


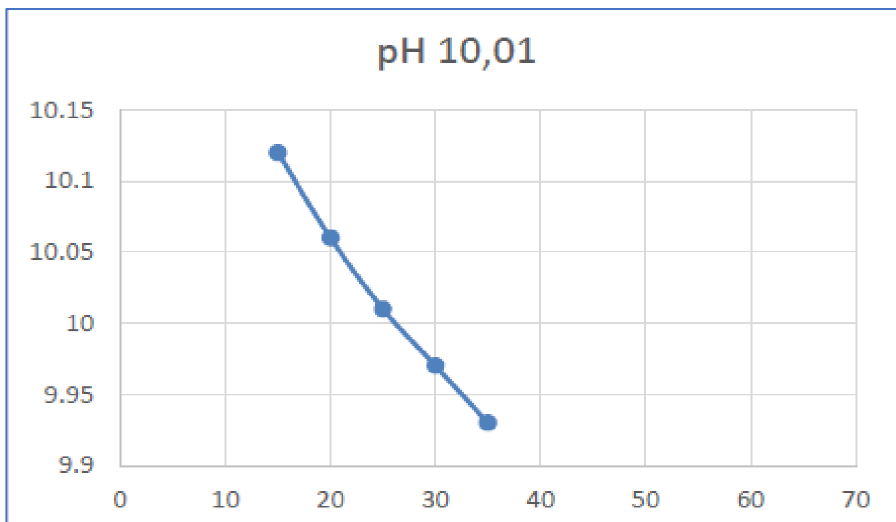


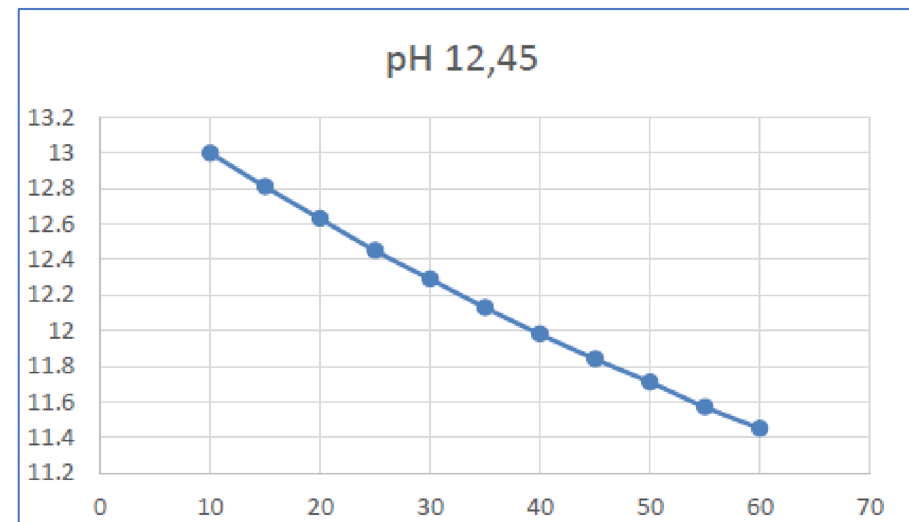


EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VALOR DE LAS SOUCIONES TAMPON DE PH



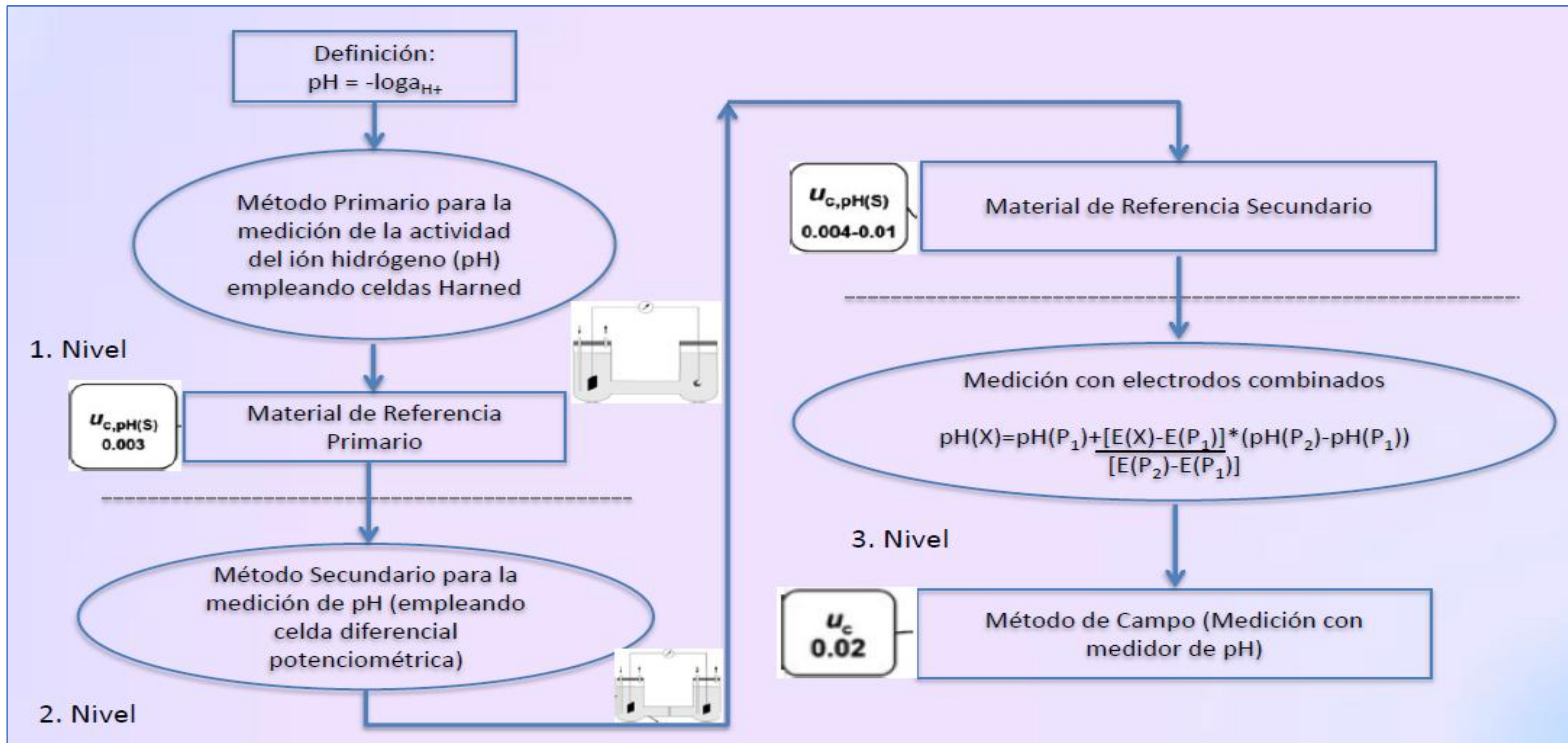






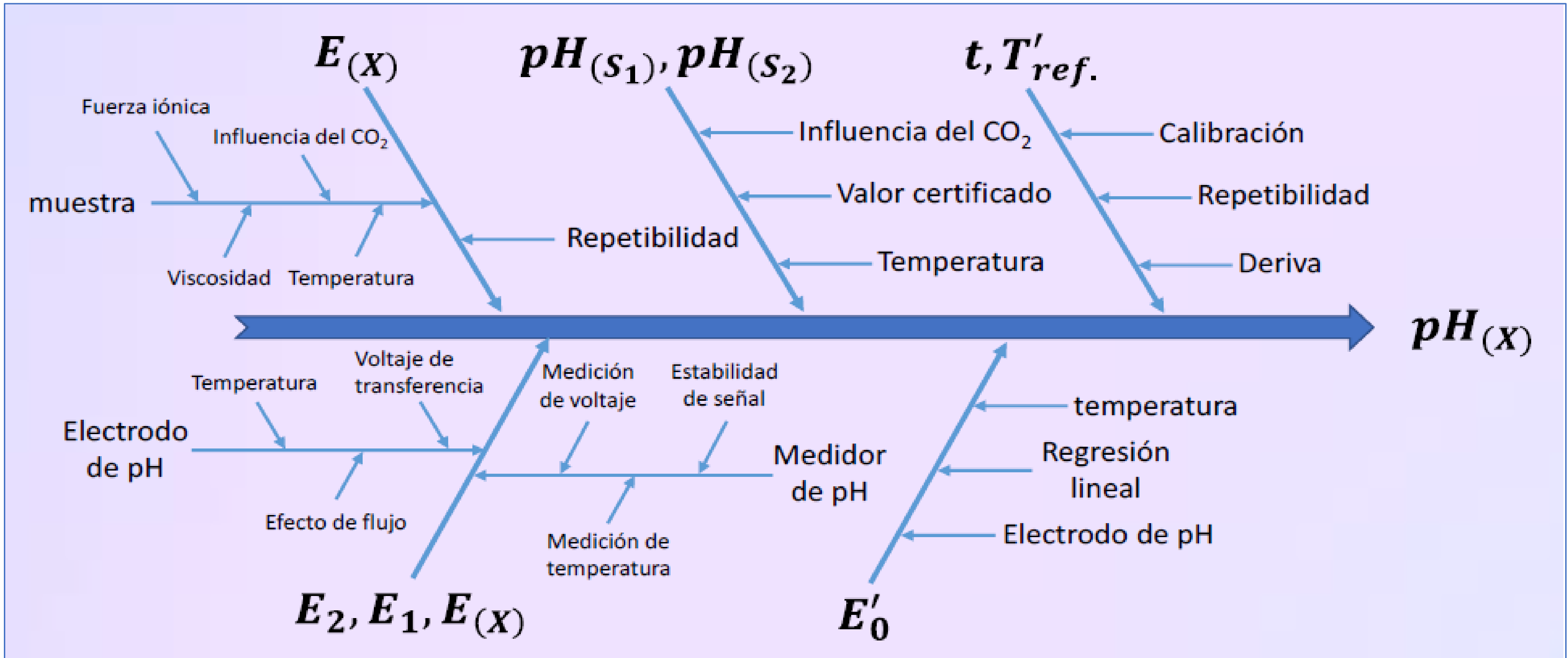


TRAZABILIDAD METROLÓGICA DE LAS MEDICIONES DE PH





EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VALOR DE LAS SOLUCIONES TAMPON DE PH





ESPECIFICACIÓN DEL MENSURANDO

Expresión cuantitativa:

$$Y = f(X_i) = f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, \dots \dots \dots \dots \dots X_{n-1}, X_n)$$

MENSURANDO

MAGNITUDES DE ENTRADA